

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087222 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61L 2/28, 2/14, G01N 31/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004129
- (22) 国際出願日: 2003年3月31日 (31.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 藤森工業株式会社 (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0002 東京都 中央区 日本橋馬喰町 1-4-1 6 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 須藤 稔子 (SUTOH,Teiko) [JP/JP]; 〒103-0002 東京都 中央区 日本橋馬喰町 1-4-1 6 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 裕子 (SUGIYAMA,Hiroko) [JP/JP]; 〒103-0002 東京都 中央区 日本橋馬喰町 1-4-1 6 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 益史 (HAYASHI,Masushi) [JP/JP]; 〒103-0002 東京都 中央区 日本橋馬喰町 1-4-1 6 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA,Jun et al.); 〒160-0022 東京都 新宿区 新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INDICATOR FOR PLASMA STERILIZATION AND PACKAGING MATERIAL FOR STERILIZATION

(54) 発明の名称: プラズマ滅菌用インジケータ及び滅菌用包装材料

(57) Abstract: An indicator for sterilization comprising an indication chemical which is useful in plasma sterilization with the use of hydrogen peroxide; and a packaging material for sterilization which has an indication unit comprising the above indicator for sterilization and in which a substance to be subjected to a plasma sterilization treatment is packaged. The above-described indicator for sterilization contains (A) one or more compounds selected from the group consisting of adsorption indication chemicals and chelate titration/metal indication chemicals and (B) an organic metal compound and shows an irreversible color change at a high speed. Thus, it enables definite judgment whether or not a subject has been plasma sterilized and, therefore, is useful as an indicator for plasma sterilization. By further adding (C) a polyhydric alcohol to the indicator, the color change speed can be elevated and well controlled, thereby giving favorable indication performance. The above-described packaging material for sterilization is a packaging material which has a part made of a gas-permeable paper or nonwoven fabric and in which a substance to be subjected to a plasma sterilization treatment is packaged. Since the above-described indicator for sterilization is employed in the indication unit of this packaging material, it can be definitely judged whether or not a subject has been plasma sterilized without affecting the sterilization performance.

WO 2004/087222 A1

(57) 要約: 本発明は、過酸化水素プラズマ殺菌処理に有用な化学指示薬による滅菌用インジケータ、および該滅菌用インジケータからなる表示部を形成してなるプラズマ殺菌処理用の被処理物を収納するための滅菌用包装材料に関するものである。本発明のプラズマ滅菌用インジケータは、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される 1 種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、を含有し、変色が不可逆で変色速度が速いため、被殺菌物へのプラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定でき、プラズマ滅菌用インジケータとして有用である。さらに、(C) 多価アルコールを添加することで、変色速度の向上、制御が可能となり、優れた表示性能が得られる。また、本発明の滅菌用包装材料は、一部がガス透過性の紙または不織布により構成されてなるプラズマ滅菌処理のための被滅菌物を収納しうる滅菌用包装材料であり、表示部に前記本発明のプラズマ滅菌用インジケータを用いているため、滅菌性能に影響を与えることなく、被殺菌物へのプラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定できる。

明細書

プラズマ滅菌用インジケータ及び滅菌用包装材料

技術分野

本発明は、過酸化水素プラズマ殺菌処理に有用な化学指示薬による滅菌用インジケータ、および該滅菌用インジケータからなる表示部を形成してなるプラズマ殺菌処理用の被処理物を収納するための滅菌用包装材料に関する。

技術背景

使い捨て可能、或いは再使用可能な医療装置や食品容器などのに対して、種々の殺菌手段が用いられており、代表的なものとしては、エチレンオキサイドガス（E O G）滅菌、オートクレーブによる高圧高温蒸気滅菌、或いはプラズマ滅菌などが挙げられる。例えば、病院などで実施される滅菌方法としては、メスやシリンジなどの被滅菌物を、少なくともガス透過性であって細菌類が通過不能である領域を有する包装袋に入れ、密封した後、前記したような方法により滅菌処理を行い、滅菌後の器具は手術などに使用するまで、この包装袋内に収納され、手術や治療に用いる際に開封して使用される。この場合、包装材料に密封された器具に殺菌処理が行われたかどうかを容易に判断する表示を付することが事故防止などの観点から有用である。表示部の形成は、滅菌処理を行うと非可逆的に変色する、指示機能を有するインキを使用して行なわれる。

そのようなインキを例示すると、水蒸気滅菌のインジケーターとなる、温度に感知する色材としては、ジアゾニウム塩化合物等の感熱記録材料に使用する色素や、感熱性のマイクロカプセルに内包されており所定の温度に達するとマイクロカプセルの密閉性が損なわれて発色する色材などが挙げられ、市販品としては、例えば、I・C・Sセンター（サクラクレパス）社製のネスコス I・C（S-25B、高圧蒸気滅菌用）、日油技研工業社製のサーモラベルやスチームインテグレーターカードに使用されるインクなどが挙げられる。E O Gに感知するものとしては、例えば、特開平5-1252号公報に記載の（A-N=N-B）構造を有する分散性染料を有する組成物などが挙げられる。

これらの滅菌処理のうち、被滅菌物である医療器具に影響を与える懸念が少ないことから、最近では、過酸化水素プラズマ殺菌方法とそのための装置が提案さ

れ、また実際に使用されている（特公平2-62261号および同7-22693号）。この殺菌方法は、要約すると、被殺菌製品を気密容器中で減圧下に過酸化水素蒸気に触れさせ、ついで過酸化水素プラズマを発生させるものである。この方法は、高殺菌効率が得られるだけでなく、過酸化水素が全く無害な水と酸素に転換されるという点で、非常に有用と言える。

このようなプラズマ滅菌処理に適合する表示組成物としては、例えば、特開平11-178904号公報に記載のトリフェニルメタン系色素、シアニン系色素、特開平11-37988号公報に記載のpH指示薬を変色色素として用いる技術などが提案されている。

これらの表示成分は、プラズマ滅菌に使用される酸化力の強いガスの酸化性により消色或いは変色する色素を含有するが、変色速度が遅く、短時間のプラズマ滅菌処理によっては、十分な変色が得られない、耐光性が不十分で、白灯下或いは星光下での取り扱いにより所望されない変色が起こるなどの問題があり、実用上好ましくなかった。

このため、変色速度が速い指示薬として、pHにより色相が変わるpH指示薬の利用が検討されたが、この変色反応は可逆的であるため、このような表示部を有する滅菌バッグは、滅菌後であっても保存環境により色相が変化してしまい、滅菌処理を完了したか否かが不明瞭となり、安定性に欠けるという問題がある。

これら従来の問題を考慮してなされた本発明の目的は、被殺菌物へのプラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定できる、耐光性をはじめとする安定性に優れ、色相の変化が著しく、且つ、不可逆的であり、表示にあたっての変色速度がはやいプラズマ滅菌用インジケータ及び該プラズマ滅菌用インジケータを用いた表示部を形成してなる滅菌用包装材料を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、検討の結果、特定の有機金属化合物を利用することで前記問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明のプラズマ滅菌用インジケータは、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、を含有することを特徴とする。

また、本発明のプラズマ滅菌用インジケータの別の態様としては、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、(C) 多価アルコールと、を含有する態様が挙げられる。

ここで前記プラズマ滅菌用インジケータに用いられる(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物は、ヘマトキシリン、モーダントブルー29、エリオクロムブラックT、キシレノールオレンジ、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)より選択される化合物であることが好ましい。

また、本発明の滅菌用包装材料は、少なくとも一部がガス透過性の紙または不織布により構成され、プラズマ滅菌処理のための被滅菌物を収納しうる滅菌用包装材料であって、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、さらに、所望により(C) 多価アルコールと、を含有するプラズマ滅菌用インジケータからなる表示部が形成されてなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明のプラズマ滅菌用インジケータの第1の態様である、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、を含有するプラズマ滅菌用インジケーターについて説明する。

本発明のプラズマ滅菌インジケータは、変色化合物として、吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬を用いているため、通常の、白灯下或いは星光下の取り扱いにおいて変色する懸念がほとんどなく、さらに、この指示薬と併存する有機金属化合物とが反応してなる生成物が、特定のpH領域において過酸化水素によるpHの変化やプラズマ処理の強い酸化力によって明確に異なる色相に変色し、その変色は非可逆的であるため、化学指示薬として好適であり、医療装置、食品容器等の非殺菌物が過酸化水素プラズマ殺菌処理を受けてから一定の時間を経過した後でも、そのような処理を経たか否かを明瞭に判定することができる。

ここで用いられる(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群よ

り選択される 1 種以上の化合物は、ヘマトキシリノ、モーダントブルー 29、エリオクロムブラック T、キシレノールオレンジ、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) より選択される化合物であることが好ましい。

(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される 1 種以上の化合物について詳細に説明する。

本発明に使用可能な (A-1) 吸着指示薬には特に制限はなく、一般に金属イオンの検出などに使用されるコロイド粒子に吸着されて変色する指示薬であれば、適宜使用し得る。本発明に使用し得る吸着指示薬としては、例えば、コンゴーレッド、フェノールレッド、メチルレッド、プロモクレゾールパープル、プロモフェノールブルー、チタンイエロー、エオシン、フルオレセイン、ジクロルフルオレセイン、ジブロムフルオレセイン、アルミノン、アリザリン、クルクミン、等が挙げられる。

本発明に使用し得る (A-2) キレート滴定・金属指示薬は、金属イオンと錯イオンを形成して変色する有機色素 (分子内に金属イオンと置換し得る陽子を有する色素化合物)、及び、金属イオンと結合してキレート化合物を形成し得る多座配位子を有する化合物から選択される。キレート滴定指示薬は、ポリアミノカルボン酸類、オキシカルボン酸類、縮合リン酸塩に代表される水溶性化合物、ジメチルグリオキシム、オキシン、ジチゾン等に代表される難溶性化合物のいずれであってもよい。

本発明に用い得るキレート滴定・金属指示薬としては、具体的には、例えば、タイロン、モーダントブルー 29、エリオクロムブラック T、キシレノールオレンジ、アイザリンレッド S、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン、5-スルホサリチル酸二水和物、スルホサリチル酸二水和物、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (以下、PAN と記載する)、ムレキシド、ヘマトキシリノ、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 (EDTA)、フタレインコンプレクソン、ジメチルグリオキシム、オキシン、ジチゾン、メチルチモールブルー等が挙げられる。

上記のうち、本発明に好ましい化合物としては、ヘマトキシリノ、モーダントブルー 29、エリオクロムブラック T、キシレノールオレンジ、PAN 等が挙げ

られ、なかでも、入手の容易性、滅菌前後の色相の変化の検知しやすさの観点からヘマトキシリンが好ましい。

これらの化合物は1種のみを用いてもよく、目的に応じて2種以上を組み合わせて使うこともできる。

本発明のプラズマ滅菌用インジケータににおける前記（A）吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物の含有量は後に詳述する（B）有機金属化合物との関係において適宜決定されるが、一般的には、固形分で0.2～10.0重量%程度であり、0.5～5.0重量%の範囲であることが好ましい。

含有量が0.2重量%未満であると耐光性が低下したり、滅菌して変色した後の表示部の色が薄く、視認性が低下する傾向にあり、10.0重量%を超えると表示部作成用の塗布液を調整する際などに、未溶解物が発生しやすくなる傾向があるため、いずれも好ましくない。

次に、（B）有機金属化合物について説明する。

本発明に好適に用いられる（B）有機金属化合物としては、酸の存在下、前記（A）吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と反応して色相が明確に変わるものであればよく、アルミニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物からなる群より選択される化合物であることが好ましく、代表的なものとしては、アルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウムキレート化合物、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、トリス（アセチルアセトナト）チタンなどのチタンキレート化合物、アセチルアセトントリブトキシジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物が挙げられる。

本発明に好適に使用し得る有機金属化合物としては、具体的には、例えば、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートなどのアルミニウムキレート化合物、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、イソプロポキシ（2-エチル-1,3-ヘキサンジオラト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタ

ノールアミナト) チタン、ジ(2-エチルヘキソキシ) ピス(2-エチル-1,3-ヘキサンジオラト) チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアミナト) チタン、テトラアセチルアセトネートチタンなどのチタンキレート化合物アセチルアセトントリプトキシジルコニウムなどが挙げられ、好ましくはキレート能を有するアルミニウムキレート化合物、チタンキレート化合物より選択されるものであり、なかでも、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト) チタンが好ましい。

これらの化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせて使うこともできる。

これらの化合物の含有量は、一般的には、固体分で0.2～5.0重量%程度であり、0.5～3.0重量%の範囲であることが好ましい。

含有量が0.2重量%未満であるとプラズマ滅菌前の色相が不安定となる傾向にあり、5.0重量%を超えると、プラズマ滅菌前の色相が経時的に変化したり、調製後のインジケータ用インキの粘度が上昇するなど、インキの安定性に問題が出やすくなるため、いずれも好ましくない。

前記(A)及び(B)の各化合物を含有してなる本発明のプラズマ滅菌用インジケータは、pHの変化や強い酸化力により非可逆的に変色するため、インジケーターとして好ましい特性を有する。

具体的な変色について述べれば、例えば、(A)成分としてフェノールレッドを、(B)成分としてアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート用いた場合、滅菌前の色相は黄紅であり、滅菌後は赤に変色する。また、同じ(B)成分を用いた場合、(A)成分としてエリオクロムブラックTを用いた場合には、グレーから黄色へ、ヘマトキシリソ用いた場合には、こげ茶から黄色に変色する。これらはいずれも、一見して変色が検知できるものである。

次に、本発明のプラズマ滅菌用インジケータの第2の態様である、(A)吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B)有機金属化合物と、(C)多価アルコールと、を含有するプラズマ滅菌用インジケーターについて説明する。

この第2の態様における(A)吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からな

る群より選択される 1 種以上の化合物、及び、(B) 有機金属化合物は、前記した第 1 の態様に用いたものと同様であり、好ましい含有量もまた同様である。

この第 2 の態様で用いられる (C) 多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールより選択される 1 種以上が挙げられる。

これらの化合物の添加により本発明のインジケータの変色速度を制御することができる。これらの化合物は変色速度の向上に有用であり、なかでも、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール等が変色速度向上効果が高く、また、エチレングリコール、プロピレングリコールなどは変色速度向上効果がゆるやかである。

これら多価アルコールは、1 種のみならず、互いに相溶性を有するものであれば 2 種以上を混合して用いてもよい。

これらの化合物の種類や添加量を調整することで、所望の速度向上効果を得ることができる。を低下させる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ滅菌用インジケーター。

これらの化合物の含有量は、一般的には、1. 0～10. 0 重量%程度であり、2. 0～5. 0 重量%の範囲であることが好ましい。

含有量が少なすぎるとプラズマ滅菌時における変色速度向上効果が十分に得られない傾向がある。また、10. 0 重量%を超えて含有させても効果の向上はみられず、インジケータ用インキの粘度が下降するなど、インキの安定性に問題が出やすくなるため、いずれも好ましくない。

前記 (A)、(B) 及び (C) の各化合物を含有してなる本発明の第 2 の態様のプラズマ滅菌用インジケーターは、pH の変化や強い酸化力により非可逆的に速やかに変色するため、インジケーターとして好ましい特性を有する。

本発明の滅菌用インジケーターには、第 1、第 2 のいずれの態様においても、前記の必須成分に加えて、バインダーを構成するために通常用いられる他の化合物を併用することができる。

本発明の滅菌用インジケーターには、バインダーを含有することが好ましい。バインダーは、インジケーターを包装材料の表示部として用いる場合の担持体とな

る。

バインダーには特に制限はなく、例えば、印刷用インキの調製に通常用いられる合成樹脂などを適宜選択して用いることができる。

本発明のインジケータにおいては、組成物としての安定性の観点からは耐アルカリ性の高分子材料であるポリアミドやエチルセルロース系バインダーが好ましいが、他の添加物を調製することによりアルカリ成分からのダメージを防止することができるため、必ずしも耐アルカリ性である必要はない。従って、色素の変色速度や安定性を考慮すれば、例えば、硝化綿などもバインダーとして好適に用いることができる。

バインダーの種類や添加量は、滅菌用インジケータとしての特性、適用される包装材料や容器などの材質、必要とされる耐久性などに応じて適宜選択すればよいが、添加量としては、5～30重量%程度が一般的である。

本発明のプラズマ滅菌用インジケータには、前記各成分に加えて、耐久性、ハンドリング性などの向上のため、公知の可塑剤、分散剤、安定剤、増粘剤等の添加剤を適宜含有することができる。

とくに、耐光性向上の観点から、本発明のプラズマ滅菌用インジケータには、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤としては、この分野で通常使用されているものであれば、本発明の目的達成に悪影響を与えるものでない限り、どのような種類のものでも使用することができる。具体的には、例えば、トリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダートアミン系化合物などが好適なものとして挙げられる。紫外線遮断効果を有するこのような化合物は、市販品としては、チバガイギー (Ciba-Geigy) 社のチヌビン (Tinuvin) の商標で知られている種々の化合物を挙げることができる。

紫外線吸収剤は単独でも、また二種類以上の化合物を組み合わせて使用することもできるが、異なる特性を有する紫外線吸収剤を複数種用いることも効果的である。

本発明のプラズマ滅菌用インジケータはプラズマ滅菌処理によって変色する組成物であるが、インジケータの変色後の色相が薄い場合には、視認性を確保するため、色素主成分の色相を損なわず、且つ、滅菌処理により消色或いは変色しな

い染料や顔料を添加することができる。例えば、変色後の色相が黄色や淡黄色の場合、黄色系の染料や顔料を適量添加すればよい。

本発明のプラズマ滅菌用インジケータは、前記各成分を好適な溶剤に溶解して、表示が必要な領域に塗布、乾燥して使用することができる。

溶剤は、前記アントラキノン系色素や他の成分の溶解性を考慮して選択されるが、バインダー樹脂の溶解性、色素の安定性及び印刷時の乾燥の効率を考慮すれば、エタノール、メタノール、酢酸エチル、イソプロパノール、n-ブロパノール、トルエンなどが好ましい。

次に、本発明の滅菌用包装材料について説明する。本発明の滅菌用包装材料は、少なくとも一部がガス透過性の紙または不織布により構成され、プラズマ滅菌処理のための被滅菌物を収納しうる滅菌用包装材料であって、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、さらに、所望により(C) 多価アルコールと、を含有するプラズマ滅菌用インジケータからなる表示部が形成されてなることを特徴とする。

この包装材料は、少なくとも一部がガス透過性の基材により構成される滅菌可能である領域を備え、且つ、必要な強度を有する公知のシート状物を任意に選択して構成することができる。ガス透過性の基材としては、紙、多孔性フィルム、織布、不織布等が挙げられるが、これらのなかでも、紙または不織布が好ましい。但し、滅菌処理に用いられるH₂O₂が吸着しない素材により構成されるものがより好ましい。

滅菌可能である領域、即ち、本発明に適用されるプラズマ滅菌処理に際して、有効成分であるガス（気体）を透過させ、菌を透過させない範囲の透過度を有する紙または不織布からなる領域を少なくとも一部に有している必要がある。

包装材料のすべてをこのような滅菌可能な材料で構成することもできるが、コスト、強度、内容物の視認性の観点から、一方が紙または不織布等のガス透過性材料を用い、他方に透明の合成樹脂シートなどを用いることも好ましい態様である。例えば、一方にガス透過性の紙または不織布製シート、他方に透明な合成樹脂シートと、の如き2種の機能の異なるシートを組合せて用いて、袋状に成形し

たものは、製造が容易であり、内容品の視認性、及び、包装材料自体の強度が確保されるという利点を備える。

本発明の滅菌用包装材料は、少なくとも一部がガス透過性の基材により構成される滅菌可能である領域を備えていれば、どのような構成であってもよいが、前記したように、表裏二枚のシートを積層し、両側端近傍に剥離可能な接着部を設け、少なくともいずれか一方のシートに前記インジケータによる表示部を設けることにより形成されることが、製造容易性、得られた包装材料のハンドリング性などの観点から好ましい。成形加工後この包装材料は、袋状、ロール状など、所望により任意の形状に加工されて供給される。

包装材料の表示部の形成は、通常、包装材料を構成するシート上に少なくとも前記プラズマ滅菌用インジケータ組成物を適切な溶剤に溶解し、塗布、乾燥することで行なわれる。

このようにして形成された指示部には、指示部を保護するための表面保護層を設けることもできる。表面保護層は、プラズマ滅菌処理に用いられる過酸化水素蒸気、又は過酸化水素から誘導されるプラズマを透過させ、かつ染料の色の変化を透視できるよう透明または半透明のものならば、どのような成分からも形成することができる。

なかでも、表示部との親和性の観点から、前記指示部を形成する組成物を構成するバインダーを皮膜形成成分として含み、紫外線吸収剤や耐水性付与のための撥水性の成分、耐磨耗性の成分、具体的にはポリエチレンワックスなどのワックス成分などを含有する組成物から形成されることが好ましい。このような表示部の表面保護層も前記表示部の形成と同様に溶剤に溶解して塗布することで実施することができる。

滅菌包装材料の表示部は、通常、包装材料の一部を構成するガス透過性の紙または不織布製シートの表面上に形成される。包装材料の他の構成材料が内部を透視できる透明なシートである場合には、指示部層は、ガス透過性の紙または不織布製シートの内側あるいは透明な樹脂シートの内側（すなわち包装材料が形成する袋体の内側）に形成することができる。

インジケータを構成する前記組成物は、印刷インキの調製に用いられているよ

うな公知の混練方法を使って均質に混合され、次に、これを包装材料を構成するシート状物の上に塗布して指示部を形成する。その塗布方法としては、公知の印刷方法、例えば、オフセット印刷、フレキソ印刷あるいはグラビア印刷等に準じて行なう方法が挙げられる。表示部上に表面保護層を形成する場合にも、同様の方法をとることができる。

表示部の塗布量には特に制限はなく、表示が視認できる限り任意に選択できるが、一般的には、 $0.2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度であり、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲である。塗布量が少なすぎると滅菌処理後の視認性に劣り、多すぎると輸送や保管時における耐傷性が低下する傾向がある。

また、所望により設けられる表面保護層の塗布量は、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましい。

実施例

以下に、本発明を具体的な実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下の実施例において、「%」は、他に断らない限り「重量%」を示す。

(実施例 1)

プラズマ滅菌用インジケータを構成する下記の各成分を混合し、均質になるまで攪拌して、指示部形成用の組成物を調製した。

(プラズマ滅菌用インジケータ組成物 1)

| | |
|-----------------------------|-----------|
| ・ヘマトキシリ | 1. 0 重量% |
| ・ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン | 1. 0 重量% |
| ・ワニス(セーフル:商品名、T & K TOKA社製) | 80. 5 重量% |
| ・メタノール | 15. 0 重量% |
| ・紫外線吸収剤 | 2. 5 重量% |

(チヌビン400:商品名、チバガイギー社製)

前記インジケータ組成物を、高密度ポリエチレン不織布のシート表面にグラビアロールを用いるグラビア法で乾燥後の塗布量が 10 g/m^2 となるように塗布し、表示部を形成した。表示部の色相はこげ茶色であった。

(実施例 2～10)

前記プラズマ滅菌用インジケータ組成物1において、ヘマトキシリンに変えて、下記表1に記載の各吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬を用いた他は、実施例1と同様にして指示部形成用の組成物を調製し、表示部を形成した。表示部の色相も下記表1に併記する。

【表1】

| | (A)成分 | 表示性能 | | 変色速度 | 滅菌包装材料 の表示性能 | 滅菌包装材料 の滅菌性能 |
|-------|------------------|--------------|--------------|------|-----------------|-----------------|
| | | 滅菌処理 前の色相 | 滅菌処理 後の色相 | | 滅菌処理後 の色相 | 菌の発育 |
| 実施例1 | ヘマトキシリン | こげ茶 | 黄 | ○ | 黄 | なし |
| 実施例2 | モーダントブルー 29 | 青 | 紫 | ○ | 紫 | なし |
| 実施例3 | エリオクロム ブラックT | グレー | 黄 | ○ | 黄 | なし |
| 実施例4 | キシレノール オレンジ | 青紫 | 赤紫 | ○ | 赤紫 | なし |
| 実施例5 | PAN | オレンジ | 茶 | ○ | 茶 | なし |
| 実施例6 | コンゴーレッド | ピンク | 薄ピンク | ○ | 薄ピンク | なし |
| 実施例7 | フェノールレッド | 黄紅 | 赤 | ○ | 赤 | なし |
| 実施例8 | プロモクレゾール パープル | オレンジ | 黄 | ○ | 黄 | なし |
| 実施例9 | プロモフェノール ブルー | 茶 | 黄青 | ○ | 黄青 | なし |
| 実施例10 | メチルレッド | 朱茶 | 肌色 | ○ | 肌色 | なし |

(プラズマ滅菌用インジケータの評価)

1. 表示性能

前記不織布シートを低温プラズマ滅菌システム〔STERRAD-100（商標）ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル（株）製〕に入れて75分間滅菌処理を行ない、表示部の色相の変化を観察した。

2. 変色速度

前記不織布シートに表示部を形成した直後に、低温プラズマ滅菌システム〔S

TERRAD-100（商標）ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル（株）製]に入れて過酸化水素を注入後1分間で処理を中止し、目視にて表示部の色相の変化を観察した。完全に変色しているものを○、目視にては変色を検知できなかったものを×と評価した。

3. 滅菌包装材料の滅菌性能及び表示性能

前記不織布シートを片面に用い、他方に透明のポリエスチル／低密度ポリエチレン積層フィルムを用い、三方をヒートシールして滅菌包装袋を作成した。この滅菌袋の中に生物学的インジケータ（B I）を入れて密閉し、低温プラズマ滅菌システム [STERRAD-100（商標）ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル（株）製]に入れて75分間滅菌処理を行なった。滅菌後の表示部の色相の変化を観察した。結果を下記表2に示す。

また、生物学的インジケータを無菌的に取出し、滅菌済みT S B培地に植え込み、35℃で7日間培養した後、菌の発育の有無を目視により確認した。

これらの結果を前記表1に併記する。

表1に明らかなように本発明のプラズマ滅菌用インジケータはプラズマ滅菌処理により速やかに変色し、変色速度も速く、優れた表示機能を果たすことが確認された。さらに、表示性能の検討を行なった変色後の表示部をアルカリ雰囲気下に75分間保存したが、実施例1～10のいずれにおいてもインジケータの色相の変化は認められなかつたことから、変色がpHに依存するものではなく、不可逆的であることが確認された。

また、滅菌包装材料の形態をとった場合でも、表示機能に問題はなく、プラズマ滅菌処理効果にも問題がないことが確認された。

（実施例11～20）

前記実施例1～10で用いた滅菌用インジケータ組成物において、有機金属化合物であるジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタンに代えて、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレートを用いた他は、実施例1と同様にして実施例11～20の不織布シート及び滅菌包装材料を得て、実施例1と同様の評価を行なった。

評価の結果は、前記実施例1～10と同様であり、有機金属化合物を変更した

場合にも、おおむね同様の色相が得られ、いずれも良好な表示性能、滅菌性能が達成されていることが確認された。

(実施例 2 1)

前記実施例 1 の表示部用の組成物において、溶剤であるメタノールに変えてエタノールを用いた他は、実施例 1 と同様にして不織布シート及び滅菌包装材料を得て、実施例 1 と同様の評価を行なった。

変色前の色相はグレーであったが、滅菌後の色相は実施例 1 と同様であり、溶剤を変更した場合にも、同様の色相、表示性能、滅菌性能が得られることが確認された。

(実施例 2 2)

プラズマ滅菌用インジケータを構成する下記の各成分を混合し、均質になるまで攪拌して、指示部形成用の組成物を調製した。

(プラズマ滅菌用インジケータ組成物 2)

| | |
|---------------------------|-----------|
| ・ヘマトキシリソル [(A) 成分] | 1. 2 重量% |
| ・ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン | |
| [(B) 成分] | 2. 0 重量% |
| ・ポリエチレングリコール (PEG 200 社製) | |
| [(C) 成分] | 3. 6 重量% |
| ・ワニス (NT-VESTAニス:商品名、社製) | 72. 5 重量% |
| ・エタノール | 18. 0 重量% |
| ・紫外線吸収剤 | 3. 0 重量% |

(チヌピン 400 : 商品名、チバガイギー社製)

前記インジケータ組成物を、高密度ポリエチレン不織布のシート表面にグラビアロールを用いるグラビア法で乾燥後の塗布量が 10 g/m²となるように塗布し、表示部を形成した。表示部の色相はグレーであった。

(プラズマ滅菌用インジケータの評価)

1. 表示性能

前記不織布シートを低温プラズマ滅菌システム [STERRAD-100S (商標) ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル (株) 製] に入れて 55 分間

滅菌処理（ショートサイクル）を行ない、表示部の色相の変化を観察したところ、グレーから黄色に変色していることが確認された。この滅菌システムは、被処理物のより均一な殺菌性能を発現するために設計されたシステムである。

2. 変色速度

前記不織布シートに表示部を形成した直後に、低温プラズマ滅菌システム〔STERRAD-100S（商標）ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル（株）製〕に入れて過酸化水素を注入後3分間で処理を中止し、目視にて表示部の色相の変化を観察した。実施例1の表示部はグレーから黄色に完全に変色していることが確認された。

3. 滅菌包装材料の滅菌性能及び表示性能

前記不織布シートを片面に用い、他方に透明のポリエステル／低密度ポリエチレン積層フィルムを用い、三方をヒートシールして滅菌包装袋を作成した。この滅菌袋の中に生物学的インジケータ（B I）を入れて密閉し、低温プラズマ滅菌システム〔STERRAD-100（商標）ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル（株）製〕に入れて55分間滅菌処理を行なった。滅菌後の表示部の色相の変化を観察した。その結果、表示部はグレーから黄色に変色していた。

また、生物学的インジケータを無菌的に取出し、滅菌済みT S B培地に植え込み、35℃で7日間培養した後、菌の発育の有無を目視により確認した。その結果、菌の発育は認められず、プラズマ滅菌処理効果を十分に得られていることが確認された。

さらに、変色安定性を検討するため、被滅菌物を想定してゴム手袋をこの滅菌包装材料に封入し、同様の条件でプラズマ滅菌処理を開始し、過酸化水素を注入後6分間で処理を中止し、目視にて表示部の色相の変化を観察した。その結果、表示部においてゴム手袋と接している領域も、接していない領域と同様に黄色に変色していることが確認された。

この結果、本発明のプラズマ滅菌用インジケータはプラズマ滅菌処理により速やかに変色し、変色速度も速く、優れた表示機能を果たすことが確認された。さらに、表示性能の検討を行なった変色後の表示部をアルカリ雰囲気下に55分間保存したが、表示部（インジケータ）の色相の変化は認められなかつたことから

、変色がpHに依存するものではなく、不可逆的であることが確認された。

また、滅菌包装材料の形態をとった場合でも、表示機能に問題はなく、プラズマ滅菌処理効果にも問題がないことが確認された。

(比較例1)

前記プラズマ滅菌用インジケータ組成物2において、ポリエチレングリコール3.6重量%を添加せず、その分ワニスの添加量を増加させたほかは、実施例22と同様にしてプラズマ滅菌用インジケータ組成物2を得た。それを用いて不織布シート及び滅菌包装材料を得て、これを実施例22と同様に評価したところ、1. 表示性能については、表示部の色相の変化を観察したところ、グレーから黄色に変色していることが確認されたが、2. 変色速度において、過酸化水素を注入後3分間で処理を中止し、目視にて表示部の色相の変化を観察したところ、表示部にグレーの色相が残存しており、処理6分間で黄色に完全に変色していることが確認された。このことから、実施例22のインジケータは、特に変色速度に優れることがわかる。

また、3. 滅菌包装材料の滅菌性能及び表示性能試験においては、滅菌後の表示部の色相の変化、プラズマ滅菌処理効果は問題がなかったが、変色安定性の試験において、表示部においてゴム手袋と接している領域にグレーの色相の残存が見られた。ゴム手袋の素材であるゴムは過酸化水素を吸着することが知られており、変色を遅くする因子となるが、本発明のインジケータにおいては、被滅菌物の材料の影響を受けにくく、優れた変色速度を発現することがわかる。

(実施例23)

前記実施例22で用いた滅菌用インジケータ組成物2において、有機金属化合物であるジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタンに代えて、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレートを用いた他は、実施例22と同様にして不織布シート及び滅菌包装材料を得て、実施例22と同様の評価を行なった。

評価の結果は、有機金属化合物を変更した場合ため、色相は、紫から黄色に変色するものであったが、色相以外は同様の効果が認められ、良好な表示性能、変色速度、滅菌性能及び変色安定性が達成されていることが確認された。

(比較例 2)

前記実施例 2 3において、ポリエチレングリコール 3. 6 重量%を添加せず、その分ワニスの添加量を増加させたほかは、実施例 2 3と同様にしてプラズマ滅菌用インジケータ組成物を得て、それを用いて不織布シート及び滅菌包装材料を得た。これを実施例 2 2と同様に評価したところ、表示性能、滅菌包装材料の滅菌性能及び表示性能試験については問題のない結果が得られたが、変色速度においては、過酸化水素を注入後 3 分間で処理を中止した場合、表示部に紫の色相が残存しており、処理 6 分間で黄色に完全に変色していることが確認された。

また、変色安定性の試験においては、表示部においてゴム手袋と接している領域に紫の色相の残存が見られた。

この結果、本発明のプラズマ滅菌用インジケータはプラズマ滅菌処理により速やかに変色し、変色速度も速く、優れた表示機能を果たすことが確認された。さらに、(C) 成分を加えた第 2 の態様においては、変色速度及び変色安定性に特に優れていることがわかった。

また、滅菌包装材料の形態をとった場合でも、表示機能に問題はなく、プラズマ滅菌処理効果にも問題がないことが確認された。

(産業上の利用可能性)

本発明のプラズマ滅菌用インジケータは、変色が不可逆なため、被殺菌物へのプラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定でき、表示にあたっての変色速度が速いため、プラズマ滅菌用インジケータとして、有用である。また、本発明の滅菌用包装材料は前記プラズマ滅菌用インジケータを用いた表示部を形成してなり、表示部の変色が不可逆で、被殺菌物へのプラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定でき、表示にあたっての変色速度が速く、また、表示部が包装材料としての滅菌処理に影響を与えることがなく、医療器具、医薬品、食料品などの各種プラズマ殺菌処理の被殺菌物の包装材料として有用であり、プラズマ殺菌処理が行われたかどうかが明確に判定できるという利点を有する。

請求の範囲

1. (A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、を含有するプラズマ滅菌用インジケータ。
2. (A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、(C) 多価アルコールと、を含有するプラズマ滅菌用インジケータ。
3. 前記(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物が、ヘマトキシリン、モーダントブルー29、エリオクロムブラックT、キシレノールオレンジ、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)より選択される化合物であることを特徴とする前記1又は2に記載の滅菌用インジケータ。
4. 前記(B) 有機金属化合物が、アルミニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物群より選択される1種以上の化合物であることを特徴とする前記1又は2に記載のプラズマ滅菌用インジケーター。
5. 前記(C) 多価アルコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールより選択される1種以上を含有することを特徴とする前記2に記載のプラズマ滅菌用インジケーター。
6. 少なくとも一部がガス透過性の紙または不織布により構成され、プラズマ滅菌処理のための被滅菌物を収納しうる滅菌用包装材料であって、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、を含有するプラズマ滅菌用インジケータからなる表示部が形成されてなることを特徴とする滅菌用包装材料。
7. 少なくとも一部がガス透過性の紙または不織布により構成され、プラズマ滅菌処理のための被滅菌物を収納しうる滅菌用包装材料であって、(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物と、(B) 有機金属化合物と、(C) 多価アルコールと、を含有するプラズマ滅菌用インジケータからなる表示部が形成されてなることを特徴とする滅菌用包装材料

8. 前記(A) 吸着指示薬、キレート滴定・金属指示薬からなる群より選択される1種以上の化合物が、ヘマトキシリン、モーダントブルー29、エリオクロムブラックT、キシレノールオレンジ、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)より選択される化合物であることを特徴とする前記6又は7に記載の滅菌用包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61L2/28, A61L2/14, G01N31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61L2/00-28, G01N31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 00/61200 A1 (PATEL Gordhanbhai), 19 October, 2000 (19.10.00), | 1, 3, 4 |
| Y | Claims; tables 2, 3 | 6, 8 |
| A | & AU 4336700 A & EP 1165151 A & JP 2002-541466 A | 2, 7 |
| X | WO 01/40792 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), | 1, 3 |
| Y | 07 June, 2001 (07.06.01), | 6, 8 |
| A | Claims & EP 1236040 A & AU 1923001 A & JP 2003-515744 A | 2, 7 |
| Y | JP 2002-303618 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claims (Family: none) | 6, 8 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2003 (12.06.03)Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/04129

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' A61L2/28, A61L2/14, G01N31/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' A61L2/00-28, G01N31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003年 |

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------------|
| X | WO 00/61200 A1 (PATEL Gordhanbha a i) 2000. 10. 19, 特許請求の範囲、table 2, t ab le 3 & AU 4336700 A & EP 1165 151 A & JP 2002-541466 A | 1, 3, 4 6, 8 2, 7 |
| X | WO 01/40792 A1 (3M INNOVATIVE P ROPERTIES COMPANY) 2001. 06. 07, 特 許請求の範囲 & EP 1236040 A & AU 192 3001 A & JP 2003-515744 A | 1, 3 6, 8 2, 7 |
| | | |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

増田 亮子



4D 9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2002-303618 A (藤森工業株式会社) 200 2. 10. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 6, 8 |